

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-251772

(43)公開日 平成6年(1994)9月9日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
H 0 1 M	4/88	T		
	8/02	E	8821-4K	
	8/12		8821-4K	

審査請求 未請求 請求項の数1 OL (全 3 頁)

(21)出願番号 特願平5-36335

(22)出願日 平成5年(1993)2月25日

(71)出願人 000006208

三菱重工業株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番1号

(72)発明者 下道 正義

長崎県長崎市深堀町5丁目717番1号 三

菱重工業株式会社長崎研究所内

(72)発明者 武田 恭之

長崎県長崎市深堀町5丁目717番1号 三

菱重工業株式会社長崎研究所内

(72)発明者 久留 長生

長崎県長崎市鮎の浦町1番1号 三菱重工

業株式会社長崎造船所内

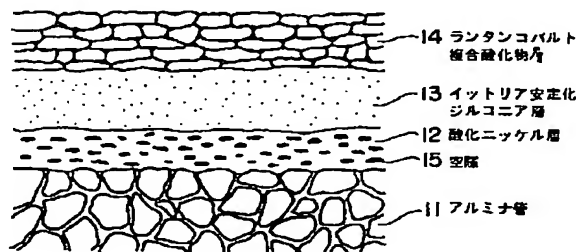
(74)代理人 弁理士 鈴江 武彦

(54)【発明の名称】 固体電解質燃料電池の製造方法

(57)【要約】

【目的】この発明は、拡散抵抗、電気抵抗を小さくすることを目的とする。

【構成】アルミナ管(11)の表面に燃料電極、固体電解質、及び空気電極を形成した固体電解質燃料電池の製造方法において、燃料電極の形成時に燃料電極材料中に結晶性セルロース(16)を添加し、高温焼成後に前記結晶性セルロース(16)を焼失させて多孔質化した燃料電極を形成することを特徴とする固体電解質燃料電池の製造方法。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 多孔性支持体の表面に燃料電極、固体電解質層、及び空気電極を形成した固体電解質燃料電池の製造方法において、燃料電極の形成時に燃料電極材料中に高温焼失物質を添加し、高温焼成後に前記高温焼失物質を焼失させて多孔質化した燃料電極を形成することを特徴とする固体電解質燃料電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】この発明は固体電解質燃料電池に関し、特に空気などの酸化性ガスと水素や炭化水素ガスなどの還元性ガスを原料ガスとして発電する固体電解質燃料電池に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、固体電解質燃料電池としては、図3に示すものが知られている。図中の符号1は、多孔性支持体である。この多孔性支持体1上には、NiOからなる燃料電極2、固体電解質層3及び空気電極4が設けられている。ここで、前記燃料電極2は非多孔質である。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来の固体電解質燃料電池においては、燃料電極2が非多孔質である為、燃料電池として発電作動する時、原料ガスのH<sub>2</sub>やH、Oの拡散が阻害され、電池の拡散抵抗が大きくなるという問題点があった。また、燃料電極2を形成するNiOが還元されてNiになるよう、十分な還元雰囲気を保つ為にはH<sub>2</sub>やH、Oの拡散が進みやすい多孔質な燃料電極が必要であるが、従来の構造では燃料電極が非多孔質であるのでH<sub>2</sub>やH、Oの拡散が阻害され、Niの一部がNiOのままとなり、電池の電気抵抗が大きくなるという問題点を有する。

【0004】この発明はこうした事情を考慮してなされたもので、予め燃料電極材料に高温焼失物質を添加し、燃料電極形成後に高温焼成して高温焼失物質を焼失させて多孔質な燃料電極とすることにより、拡散抵抗、電気抵抗を小さくしえる固体電解質燃料電池の製造方法を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、多孔性支持体の表面に燃料電極、固体電解質、及び空気電極を形成した固体電解質燃料電池の製造方法において、燃料電極の形成時に燃料電極材料中に高温焼失物質を添加し、高温焼成後に前記高温焼失物質を焼失させて多孔質化した燃料電極を形成することを特徴とする固体電解質燃料電池の製造方法である。

【0006】

【作用】この発明において、高温中で焼失する物質（高温焼失物質）を予め燃料電極材料中に添加しておき、高温で前記燃料電極材料を加熱すると物質は焼失してしま

い、そこに空隙ができ、多孔質化した燃料電極が得られる。

【0007】

【実施例】以下、この発明の一実施例に係る固体電解質燃料電池の製造方法を図1及び図2を参照して説明する。但し、図1はこの発明により得られた固体電解質燃料電池の断面を示す説明図であり、図2はこの発明方法の説明図である。

【0008】図中の符号11は、多孔性支持体としてのアルミナ管である。このアルミナ管11の表面には、燃料電極としての酸化ニッケル層12、固体電解質層としてのイットリア安定化ジルコニア層13、及び空気電極としてのランタンコバルト複合酸化物層14が形成されている。なお、図中の符号15は、酸化ニッケル層12中の空隙である。こうした構成の固体電解質燃料電池は、図2のようにして製造する。即ち、アルミナ管11上に酸化ニッケル16に結晶性セルロース（高温消失物質）17を添加した皮膜18を形成した後、400～900℃の高温中で焼成すると結晶性セルロース17は焼失してしまい、図1に示すような空隙15を有した酸化ニッケル層12となる。その後、前記酸化ニッケル層12上にイットリア安定化ジルコニア層13、ランタンコバルト複合酸化物層14を形成し、固体電解質燃料電池を製造する。

【0009】上記実施例によれば、酸化ニッケル16に結晶性セルロース17を添加した皮膜18をアルミナ管11上に形成した後、400～900℃の高温中で焼成するため、皮膜18中の結晶性セルロース17は焼失してしまい、図1のように空隙15を有した多孔質化した酸化ニッケル層（燃料電極）12が得られる。しかるに、この燃料電極は、燃料電池の発電作動時に原料ガスのH<sub>2</sub>及びH、Oの拡散が容易となり、燃料電池の拡散抵抗が小さくなる。また、燃料電極を十分な還元雰囲気を保つためにNiOはNiに還元され、燃料電池の電気抵抗も小さくなる。なお、上記実施例では、高温焼失物質として結晶性セルロースを用いたが、これに限定されない。

【0010】また、上記実施例では、多孔質支持体としてアルミナ管を、燃料電極として酸化ニッケル層を、固体電解質層としてイットリア安定化ジルコニア層を、空気電極としてランタンコバルト複合酸化物を用いた場合について述べたが、これに限定されない。

【0011】

【発明の効果】以上詳述したようにこの発明によれば、予め燃料電極材料に高温焼失物質を添加し、燃料電極形成後に高温焼成して高温焼失物質を焼失させて多孔質な燃料電極とすることにより、拡散抵抗、電気抵抗を小さくしえる固体電解質燃料電池の製造方法を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】この発明により得られた固体電解質燃料電池の断面を示す説明図。

【図2】この発明に係る固体電解質燃料電池の説明図。

(3)

特開平6-251772

3

4

【図3】従来の固体電解質燃料電池の断面を示す説明図。

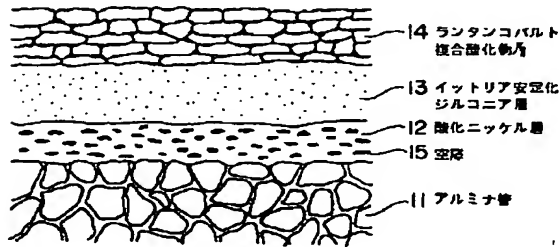
【符号の説明】

11…アルミナ管（多孔性支持体）、12…酸化ニッケル層（燃料電極）

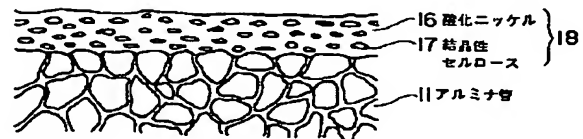
\*

\* 13…イットリア安定化ジルコニア層（固体電解質層）、  
14…ランタンコバルト複合酸化物層（空気電極）、  
15…空隙、16…酸化ニッケル、17…結晶性セルロース（高温焼失物質）、18…皮膜。

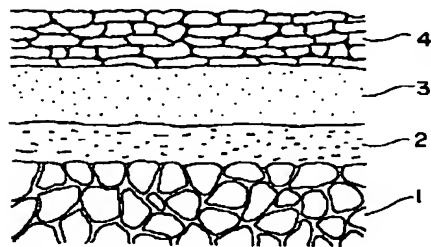
【図1】



【図2】



【図3】



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-251772

(43)Date of publication of application : 09.09.1994

(51)Int.Cl.

H01M 4/88

H01M 8/02

H01M 8/12

(21)Application number : 05-036335

(71)Applicant : MITSUBISHI HEAVY IND LTD

(22)Date of filing : 25.02.1993

(72)Inventor : SHIMOMICHI MASAYOSHI  
TAKEDA YASUYUKI  
KUDOME OSAO

## (54) MANUFACTURE OF SOLID ELECTROLYTE FUEL CELL

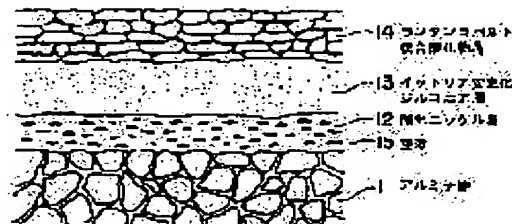
(57)Abstract:

PURPOSE: To reduce diffusive resistance and electric resistance by adding a high temperature burnable material beforehand to a fuel electrode material, baking it at a high temperature after a combustion electrode is formed, and forming a porous fuel electrode after the high temperature burnable material is burnt.

CONSTITUTION: After a coating film 18 formed by adding crystalline cellulose 17 of a high temperature burnable material to nickel oxide 16 is formed on an alumina tube 11, when it is baked at a high temperature of 400-900° C, the crystalline cellulose 17 is burnt, and a nickel oxide layer 12 having the void 15 is formed.

Afterward, an yttria stabilized zirconia layer 13 and a lanthanum cobalt composite oxide layer 14 are formed on the nickel oxide layer 12. Thereby, this fuel electrode can diffuse H<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O of raw material gas easily when a fuel cell carries out power generating operation, and diffusive resistance of the fuel cell is reduced. Since the fuel electrode can keep a sufficient reducing

atmosphere, NiO is reduced to Ni, and electric resistance of the fuel cell is also reduced.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

## [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] Especially this invention relates to the solid electrolyte fuel cell which generates oxidizing gases, such as air, and reducibility gas, such as hydrogen and hydrocarbon gas, as material gas about a solid electrolyte fuel cell.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, what is shown in drawing 3 is known as a solid electrolyte fuel cell. The sign 1 in drawing is a porous base material. On this porous base material 1, the fuel electrode 2, the solid electrolyte layer 3, and the air electrode 4 which consist of NiO are prepared. Here, said fuel electrode 2 is nonvesicular.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, since the fuel electrode 2 is nonvesicular, when carrying out generation-of-electrical-energy actuation as a fuel cell in the conventional solid electrolyte fuel cell, it is H<sub>2</sub> of material gas. Diffusion of H<sub>2</sub> O was checked and there was a trouble that the diffused resistor of a cell became large. Moreover, it is H<sub>2</sub>, in order to maintain sufficient reducing atmosphere so that NiO which forms the fuel electrode 2 may be returned and it may be set to nickel. Although the porosity fuel electrode with which diffusion of H<sub>2</sub> O tends to progress is required, since a fuel electrode is nonvesicular with the conventional structure, it is H<sub>2</sub>. It has the trouble that diffusion of H<sub>2</sub> O is checked, a part of nickel becomes being NiO with as, and the electric resistance of a cell becomes large.

[0004] it was made in consideration of such a situation, the elevated-temperature destruction-by-fire matter is beforehand added to a fuel electrode material, elevated-temperature baking is carried out after fuel electrode formation, and this invention is burned down in the elevated-temperature destruction-by-fire matter -- making -- many -- it aims at offering the manufacture approach of the solid electrolyte fuel cell which can make a diffused resistor and electric resistance small by considering as a \*\*\*\* fuel electrode.

[0005]

[Means for Solving the Problem] This invention is the manufacture approach of the solid electrolyte fuel cell characterized by forming the fuel electrode which added the elevated-temperature destruction-by-fire matter in the fuel electrode material at the time of formation of a fuel electrode, and said elevated-temperature destruction-by-fire matter was made burned down after elevated-temperature baking, and was porosity-ized in the manufacture approach of the solid electrolyte fuel cell in which the fuel electrode, the solid electrolyte, and the air electrode were formed on the front face of a porous base material.

[0006]

[Function] In this invention, if the matter (elevated-temperature destruction-by-fire matter) burned down in an elevated temperature is beforehand added in the fuel electrode material and said fuel electrode material is heated at an elevated temperature, the matter will be burned down and the fuel electrode which the opening was made there and was porosity-ized there will be obtained.

[0007]

[Example] Hereafter, the manufacture approach of the solid electrolyte fuel cell concerning one example of this invention is explained with reference to drawing 1 and drawing 2. However, drawing 1 is the explanatory view showing the cross section of the solid electrolyte fuel cell obtained by this invention, and drawing 2 is the explanatory view of this invention approach.

[0008] The sign 11 in drawing is alumina tubing as a porous base material. The nickel oxide layer 12 as a fuel electrode, the yttria-stabilized-zirconia layer 13 as a solid electrolyte layer, and the lanthanum cobalt multiple oxide layer 14 as an air electrode are formed in the front face of this alumina tubing 11. In addition, the sign 15 in drawing is an opening in the nickel oxide layer 12. The solid electrolyte fuel cell of such a configuration is carried out like drawing 2, and is manufactured. That is, after forming the coat 18 which added the crystalline cellulose (elevated-temperature disappearance matter) 17 to nickel oxide 16 on the alumina tubing 11, if it calcinates in a 400-900-degree C elevated temperature, the crystalline cellulose 17 will be burned down and will serve as the nickel oxide layer 12 with the opening 15 as shown in drawing 1. Then, the yttria-stabilized-zirconia layer 13 and the lanthanum cobalt multiple oxide layer 14 are formed on said nickel oxide layer 12, and a solid electrolyte fuel cell is manufactured.

[0009] After forming the coat 18 which added the crystalline cellulose 17 to nickel oxide 16 on the alumina tubing 11, in order to calcinate in a 400-900-degree C elevated temperature according to the above-mentioned example, the crystalline cellulose 17 in a coat 18 is burned down, and the porosity-sized nickel oxide layer (fuel electrode) 12 with an opening 15 is obtained like drawing 1. However, this fuel electrode is H<sub>2</sub> of material gas at the time of generation-of-electrical-energy actuation of a fuel cell. And diffusion of H<sub>2</sub>O becomes easy and the diffused resistor of a fuel cell becomes small. Moreover, about a fuel electrode, in order to maintain sufficient reducing atmosphere, NiO is returned to nickel and the electric resistance of a fuel cell also becomes small. In addition, in the above-mentioned example, although the crystalline cellulose was used as elevated-temperature destruction-by-fire matter, it is not limited to this.

[0010] Moreover, in the above-mentioned example, as a porosity base material, although alumina tubing was described as a fuel electrode about the case where used the yttria-stabilized-zirconia layer as a solid electrolyte layer, and a lanthanum cobalt multiple oxide is used for a nickel oxide layer as an air electrode, it is not limited to this.

[0011]

[Effect of the Invention] The manufacture approach of the solid electrolyte fuel cell which can make a diffused resistor and electric resistance small can be offered by adding the elevated-temperature destruction-by-fire matter to a fuel electrode material beforehand according to this invention, as explained in full detail above, carrying out elevated-temperature baking after fuel electrode formation, making the elevated-temperature destruction-by-fire matter burned down, and considering as a porosity fuel electrode.

---

[Translation done.]